

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130952

(43) 公開日 平成11年(1999)5月18日

(51) Int.Cl.  
C 08 L 67/02  
67/04  
71/02  
F 16 D 3/84  
F 16 J 3/04

識別記号

F I  
C 08 L 67/02  
67/04  
71/02  
F 16 D 3/84  
F 16 J 3/04

Z  
A

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-311332

(22) 出願日 平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 秋葉 和輝

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804番地  
の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業  
場内

(72) 発明者 宮内 理治

愛知県名古屋市港区本星崎町字北3804番地  
の19 東レ・デュポン株式会社名古屋事業  
場内

(74) 代理人 弁理士 香川 幹雄

最終頁に続く

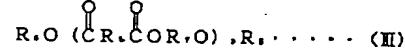
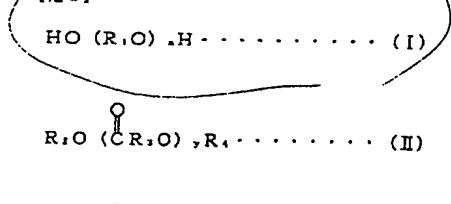
(54) 【発明の名称】 樹脂製フレキシブルブーツ

(57) 【要約】

【課題】 自在軸組手に装着され、該自在軸組手が高角度で屈曲・回転した場合でも異常摺動音を発生しない樹脂製フレキシブルブーツを提供する。

【解決手段】 ポリエステルブロック共重合体にポリエーテルに下記一般式(I)、(II)、(III)で表される化合物および、数平均分子量10000以上、50000以下の無変性ポリオレフィンから選ばれる、1種以上の化合物0.01~20重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステルエラストマーを用いて成形した樹脂製フレキシブルブーツ。

【化1】



(上記式(I)、(II)、(III)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1~6の炭化水素化合物から2水素を除いた官能基。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基。R<sub>3</sub>は水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記R<sub>1</sub>に1水酸基が結合した官能基。R<sub>1</sub>は、水素、あるいは炭素数1~20の炭化水素化合物から1水素を除いた官能基、あるいは上記R<sub>1</sub>に1水酸基が結合した官能基。x、y、zは、1~1000の整数を表す。)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126500

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 67/02  
C 08 K 5/00  
F 16 J 3/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L P B

K J T

A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平5-276324

(22)出願日 平成5年(1993)11月5日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71)出願人 000102692

エヌティエヌ株式会社

大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番17号

(72)発明者 安田直史

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 長谷川享

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 奥山尚男 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジョイントブーツ用熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリエステルエラストマーが有する優れた機械的性質、耐熱性および耐油性を損なうことなく、柔軟性と圧縮永久歪が改良され、しかも加工性と耐久性に優れたジョイントブーツ用熱可塑性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【構成】 (A) 热可塑性ポリエステルエラストマー51~95重量%と(B)ゴム49~5重量%および(A)、(B)成分の合計100重量部に対して2~35重量部の可塑剤を、混練中に動的に架橋してなる熱可塑性エラストマー組成物であって、MFRが20~150で摩耗減量が3%以下であるジョイントブーツ用熱可塑性エラストマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熟可塑性ポリエステルエラストマー-51~95重量%と(B)ゴム49~5重量%および(A), (B)成分の合計100重量部に対して2~35重量部の可塑剤を、混練中に動的に架橋してなる熟可塑性エラストマー組成物であって、MFRが20~150で摩耗減量が3%以下であるジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 動的に架橋するために添加する架橋剤の添加前および/または添加後に可塑剤を添加してなることを特徴とする請求項1記載のジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエステルエラストマーが有する優れた機械的性質、耐熱性および耐油性を損なうことなく、柔軟性と圧縮永久歪が改良され、しかも加工性と耐久性に優れたジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熟可塑性ポリエステルエラストマーは、ポリエステルとポリエーテル繰返し単位、またはポリエステルとポリエステルをポリマー主鎖中に有する多重ブロック共重合体であり、機械的性質、耐熱性および耐油性に優れている。

【0003】 このように、熟可塑性ポリエステルエラストマーは、優れた特徴を有しているが、エラストマーとしては硬度が高く、柔軟性に劣るという欠点がある。また、圧縮永久歪も大きく、その用途の拡大が制約されている。このような欠点を改良する方法として、ポリスチレン型ブロック共重合体を配合して軟質化する方法(特開昭50-82162号)や、エチレン共重合体を配合して軟質化する方法(特開昭60-7662号)が提案されている。しかし、これらの方法で得られたポリエステルエラストマーの柔軟性は、未だ十分でなく、また耐油性が低下するという欠点もある。

【0004】 また、通常のゴムで行われているように、加硫可能なゴムを配合したゴムロール上で架橋剤を添加したのち加硫せしめることによって、柔軟性と耐油性および耐熱性を両立させる方法も提案されている(特公昭55-35057号)。しかし、この方法では架橋剤を添加する温度がポリエステルエラストマーの融点よりも著しく低温であるため、架橋剤を十分に分散混練することが難しく、また実際の製造にあたって安定な組成物を得ることが困難である。さらに、耐油性や耐熱性も未だ十分ではない。

【0005】 また、熟可塑性ポリエステルエラストマーは、自動車部品、特にジョイントブーツの材料として好適であるが、従来の熟可塑ポリエステルエラストマーによつては良好な加工性、安定した耐久寿命を有するジョ

イントブーツを得ることができず、柔軟性に欠けるため作業性が著しく悪いという欠点もあった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように、熟可塑性ポリエステルエラストマーは機械的性質、耐熱性および耐油性に優れているが、柔軟性と圧縮永久歪みに劣るという欠点がある。また、ジョイント用ブーツ材として用いる場合、加工性と耐久性(安定した耐久寿命)に問題がある。したがって、本発明の目的は、ポリエステルエラストマーが有する優れた機械的性質、耐熱性および耐油性を損なうことなく、柔軟性と圧縮永久歪が改良され、しかも加工性と耐久性に優れたジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A)熟可塑性ポリエステルエラストマー-51~95重量%と(B)ゴム49~5重量%および(A), (B)成分の合計100重量部に対して2~35重量部の可塑剤を、混練中に動的に架橋してなる熟可塑性エラストマー組成物であつて、MFRが20~150で摩耗減量が3%以下であるジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物、および該組成物において、動的に架橋するために添加する架橋剤の添加前および/または添加後に可塑剤を添加してなることを特徴とするジョイントブーツ用熟可塑性エラストマー組成物を提供するものである。

【0008】 本発明の(A)成分である熟可塑性ポリエステルエラストマーは、ポリエステルブロック共重合体であり、その重合体連鎖中に、主として芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性セグメント(A-1)

30 と、主として脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント(A-2)とを有している。

【0009】 ハードセグメントである高融点結晶性セグメント(A-1)の芳香族ポリエステル単位は、酸成分とグリコール成分とから形成されるが、この酸成分は実質的にテレフタール酸および/または2,6-ナフタレンジカルボン酸である。また、テレフタール酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸のほかにイソフタール酸などの他の芳香族ジカルボン酸、あるいはアジピン酸、セバチン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸を少量併用してもよい。

【0010】 上記芳香族ポリエステル単位を形成するグリコール成分は、炭素数2~12のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、デカンジオールなどである。なお、高融点結晶性セグメント(A-1)の融点の下限は特に限定されないが、一般的には150℃以上であり、好ましくは150℃以上、さらに好ましくは190℃以上である。

【0011】ソフトセグメントである低融点重合体セグメント(A-2)を構成する脂肪族ポリエーテル単位は、ポリアルキレングリコールで形成されるが、ポリアルキレングリコールの具体例としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体などが挙げられ、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。これらのポリアルキレングリコールは、その炭素数と酸素数の比が2~4.5のものであれば、単独ではもちろん混合物として用いることもできる。

【0012】低融点重合体セグメント(A-2)を構成するもう一つの単位である脂肪族ポリエステル単位は、主として脂肪族ジカルボン酸とグリコールからなるが、その主たる酸性分である脂肪族ジカルボン酸は、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸などである。また、これら脂肪族ジカルボン酸のほかにイソフタール酸などの芳香族ジカルボン酸を少量併用してもよい。

【0013】また、上記脂肪族ポリエステル単位を形成するグリコール成分は、炭素数2~12のグリコール成分であり、その具体例としては高融点結晶性セグメント(A-1)の芳香族ポリエステル単位を形成するグリコール成分として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0014】脂肪族ポリエステル単位は、上記脂肪族ジカルボン酸とグリコール成分とを通常の方法で重縮合せしめて得られるものであり、ホモポリエステルでも共重合ポリエステルでもよく、あるいは環状のラクトンを開環重合して得られるポリラクトン(例えばポリ-ε-カプロラクトン)でもよい。なお、低融点重合体セグメント(A-2)の融点の上限は特に限定されないが、一般的には130℃以下であり、好ましくは100℃以下である。また、低融点重合体セグメント(A-2)の分子量は、通常400~6,000である。

【0015】熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)中の高融点結晶性セグメント(A-1)と低融点重合体セグメント(A-2)との組成比は、好ましくは重量比で95/5~5/95であり、さらに好ましくは70/30~30/70である。また、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)としては、軟化点が100℃以上であるものが特に好ましい。

【0016】熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)として特に好ましく用いられるポリエステルブロック共重合体は、高融点結晶性セグメント(A-1)としてポリテトラメチレンテレフタレートまたはポリトリメチレンテレフタレート-2,6-ナフタレートを用い、低融点重合体セグメント(A-2)としてポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル、ポリテトラメチレンジペート、ポリ-ε-カプロラクトンなどのポリエス

テルを用いて形成されるものである。また、ジカルボン酸やグリコールの一部としてポリカルボン酸や多官能性ヒドロキシ化合物、オキシ酸などが共重合されたものでもよい。これらの多官能性成分は、3モル%以下の範囲で共重合せしめることにより、高粘度化成分として有効に作用する。該多官能性成分としては、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、グリセリン、ベンタエリスリトール、またはこれらのエスチル、酸無水物などを挙げることができる。

【0017】熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)は、通常の重合方法によって製造することができる。好適な重合方法としては、

① 芳香族ジカルボン酸またはそのジメチルエステルと低融点セグメント形成性ジオールとを、触媒の存在下に約150~260℃に加熱し、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、次いで真空中に過剰の低分子ジオールを除去しつつ重縮合反応を行うことにより熱可塑性エラストマーを得る方法、

20 ② あらかじめ調製した高融点ポリエステルセグメント形成性プレポリマーおよび低融点重合体セグメント形成性プレポリマーに、それらのプレポリマーの末端基と反応する2官能性の鎖延長剤を混合して反応させたのち、系を高真空に保ち揮発成分を除去することにより熱可塑性ポリエステルエラストマーを得る方法、

③ 高重合度の高融点ポリエステルとラクトン類とを加熱混合し、ラクトンを開環重合させつつエステル交換反応させることにより熱可塑性ポリエステルエラストマーを得る方法、などがある。

30 ④ 【0018】本発明の(B)成分であるゴムとしては、非ハロゲンジエン系ゴム、非ハロゲンジエン系ゴムの水添物、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、オレフィン系ゴム、ハロゲン系ゴム、シリコーンゴムなどが挙げられる。

【0019】上記非ハロゲンジエン系ゴムとしては、例えば天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ステレン-ブタジエン共重合体ゴム、ステレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。

40 【0020】上記非ハロゲンジエン系ゴムの水添物としては、例えば水素化ポリブタジエン、水素化ポリイソブレン、水素化ステレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、水素化ステレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、水素化アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが挙げられる。

【0021】上記水素化ステレン-ブタジエンブロック共重合体ゴムとしては、

50 (b-1) : ビニル芳香族化合物重合体ブロック (イ)

とビニル芳香族化合物と共にジエンとのランダム共重合体ブロック (ロ) とからなる (イ) - (ロ) もしくは (イ) - (ロ) - (イ) ブロック共重合体、または上記ブロック (イ) と上記ブロック (ロ) およびビニル芳香族化合物と共にジエンからなりビニル芳香族化合物が漸増するテーパーブロック (ハ) とからなる (イ) - (ロ) - (ハ) ブロック共重合体を水素添加することにより得られる、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも 80% が飽和されており、ポリスチレン換算数平均分子量が 5 万～6 万である水添ジエン系共重合体。

(b-2) : 上記ブロック (イ) 、共役ジエン重合体あるいはビニル芳香族化合物と共にジエンとの共重合体からなり、1, 2-ビニル結合含量が 25～95% であるブロック (ニ) および 1, 2-ビニル結合含量が 20% 以下である共役ジエン重合体ブロック (ホ) からなる (イ) - (ニ) - (ホ) ブロック共重合体を水素添加することにより得られる、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも 80% が飽和されており、ポリスチレン換算数平均分子量が 4～7 万である水添ジエン系共重合体。

(b-3) : 上記ブロック (ニ) と上記ブロック (ホ) からなる、(ホ) - (ニ) - (ホ) または [(ホ) - (ニ)] m (ただし、m は 2 以上) で表されるブロック共重合体を水素添加することにより得られる、共役ジエン部分の二重結合の少なくとも 90% が飽和されており、ポリスチレン換算数平均分子量が 5 万～6 万である水添ジエン系共重合体、などが挙げられる。

【0022】なお、ここでビニル芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $t$ -ブチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、N, N-ジエチル- $p$ -アミノエステルスチレン、ビニルビリジンなどが挙げられるが、特に好ましくはスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンである。

【0023】また、上記共役ジエンとしては 1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどが挙げられるが、好ましくは 1, 3-ブタジエン、イソブレンおよび 1, 3-ペンタジエンであり、特に好ましくは 1, 3-ブタジエンである。

【0024】上記 (b-1) は、ブロック (イ) 、ブロック (ロ) および必要に応じて加えられるブロック (ハ) からなるジエン系共重合体 (以下、「重合体 b-1」という。) を水素添加して得られる水添共役ジエン系共重合体 (以下、「水添共重合体 b-1」という。) である。

【0025】重合体 b-1 中のビニル芳香族化合物と共にジエン (ビニル芳香族化合物/共役ジエン) の割合は重量比で、通常 5～60/95～40、好ましくは 5～40/95～60 である。また、ブロック (イ) および

必要に応じて加えられるブロック (ハ) 中の結合ビニル芳香族化合物量の合計は、通常全モノマーの 3～50 重量%、好ましくは 3～25 重量% であり、ブロック (ロ) 中の共役ジエン部分におけるビニル結合含量は、通常 15% 以上、好ましくは 30% 以上である。重合体 b-1 の水素添加率は 80 重量% 以上、好ましくは 90 重量% 以上である。

【0026】さらに、水添共重合体 b-1 のポリスチレン換算数平均分子量は 5 万～60 万、好ましくは 7 万～25 万である。

【0027】上記 (b-2) は、ブロック (イ) 、ブロック (ニ) およびブロック (ホ) からなるジエン系共重合体 (以下、「重合体 b-2」という。) を水素添加して得られる水添共役ジエン系共重合体 (以下、「水添重合体 b-2」という。) である。重合体 b-2 中のブロック (イ) の含量は、通常 10～50 重量%、好ましくは 15～45 重量%、ブロック (ニ) の含量は、通常 30～80 重量%、好ましくは 35～70 重量% であり、ブロック (ホ) の含量は、通常 5～30 重量%、好ましくは 5～25 重量% である。なお、ブロック (ニ) の 1, 2-ビニル結合含量は 25～95%、好ましくは 30～60% であり、ブロック (ホ) の 1, 2-ビニル結合含量は 20% 以下、好ましくは 5～15% である。

【0028】重合体 b-2 の水素添加率は 80% 以上、好ましくは 90% 以上であり、水添重合体 b-2 のポリスチレン換算数平均分子量は 4 万～70 万、好ましくは 6 万～40 万である。

【0029】上記 (b-3) は、ブロック (ニ) とブロック (ホ) からなるジエン系共重合体 (以下、「重合体 b-3」という。) を水素添加して得られる水添共役ジエン系重合体 (以下、「水添重合体 b-3」という。) である。

【0030】重合体 b-3 中のブロック (ニ) の含量は、通常 10～95 重量%、好ましくは 15～90 重量% であり、ブロック (ホ) の含量は、通常 5～90 重量%、好ましくは 10～85 重量% である。なお、ブロック (ニ) およびブロック (ホ) の 1, 2-ビニル結合含量は、重合体 b-2 の場合と同様である。

【0031】重合体 b-3 の水素添加率は 90% 以上、好ましくは 95% 以上であり、水添重合体 b-3 のポリスチレン換算数平均分子量は、5 万～60 万、好ましくは 10 万～40 万である。

【0032】なお、これらの重合体 b-1～b-3 は、カップリング剤を用いてカップリングされていてもよく、例えば [(イ) - (ロ)] n-X、[(イ) - (ロ) - (ハ)] n-X (n は 2～4、X はカップリング剤残基を示す。) などで表わされるものも含まれる。

【0033】上記アクリルゴムとしては、例えばアクリル酸ブチル-アクリル酸エチル共重合体ゴムなどが挙げ

られる。上記エピクロルヒドリンゴムとしては、エピクロルヒドリン単独またはエピクロルヒドリンとエチレンオキサイドの共重合ゴムが挙げられる。上記オレフィン系ゴムとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体ゴムなどが挙げられる。上記ハロゲン系ゴムとしては、クロロブレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、クロロスルフオニ化ポリエチレンゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、塩素化エチレン-プロピレンゴムなどが挙げられる。上記シリコーンゴムとしては、ジメチルポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサン、メチルフェニルビニルポリシロキサン、トリフルオロプロピルメチルビニルポリシロキサン、メチルフェニルシリコーンなどが挙げられる。これらのはかに、いわゆる多硫化ゴム、クロロフォスファゼンゴム、ウレタンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合ゴム、ポリエチレンオキサイドゴム、フッ素ゴムなどの通称で呼ばれる合成ゴムも同様に、本発明のゴム(B)として使用することができる。

【0034】本発明において好ましいゴム(B)は、非ハロゲンジエン系ゴム、非ハロゲンジエン系ゴムの水添物、エピクロルヒドリンゴムなどである。さらに具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、水素化アクリル酸エステル-ブタジエン共重合ゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴムなどである。

【0035】上記水素化アクリル酸エステル-ブタジエン共重合ゴムは、アクリル酸アルキルエステルまたはアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステルと共にジエンからなるランダム共重合体の共役ジエン重合単位の二重結合の90%以上を水素化したゴムであり、詳しくは特開平2-218704号に記載されている。

【0036】本発明においては、これらのゴムに官能基、例えばカルボキシ基、エポキシ基、アミノ基などを導入することによって、さらに相溶性を向上させ、機械的強度や圧縮永久歪を改良することができる。官能基の導入は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、アミノ(メタ)アクリレートなどをゴム(B)を形成する他の成分とともに共重合することによって行うことができる。なお、これら官能基の導入は、(A)成分と混合する前に行つてもよいし、(A)成分と混練するときに同時に行つてもよい。本発明におけるゴム(B)の溶解バラメータ値は、通常8以上、好ましくは8.5以上、さらに好ましくは9以上である。

【0037】ゴムの溶解バラメータ値は、日本ゴム協会発行のゴム工業便覧や同協会発行の新ゴム技術入門などの文献に記載されている値を参考にすることができるが、これらの文献に記載されていないゴムについては、講談社発行の溶剤ハンドブックに記載されている各種の方法で測定することができる。本明細書においては、文

献既知でないゴムについては、Smallにより提案された物質の分子凝集エネルギー一定数から試算する簡便な方法で求めた値を目安とした。

【0038】本発明においては、ゴム(B)中のゲル含量は、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。なお、ゲル含量は、架橋前のゴムを十分溶解できる溶剤、例えばトルエンやメチルエチルケトンなどを用いて、架橋後のゴムを溶解したときの不溶分の割合をもって算出する。

【0039】本発明のゴム(B)は熱可塑性ポリエチルエラストマー(A)中に分散混合していることが好ましく、そのときの平均粒子径は好ましくは50μm以下、さらに好ましくは10μm以下、特に好ましくは5~0.01μmである。ゴム(B)の分散粒子径が大きいと良好な物性が得られない。本発明においては、電子顕微鏡で観察されるランダムな視野においてゴム粒子を100個以上測定し、その平均値を平均粒子径とする。また、球形でない粒子については円面積としたときの直径とする。

【0040】本発明の組成物における熱可塑性ポリエチルエラストマー(A)の配合割合は51~95重量%、好ましくは55~85重量%であり、ゴム(B)の配合割合は49~5重量%、好ましくは45~15重量%である。(A)成分の配合割合が95重量%を超えると、本発明の動的架橋が困難で、得られる組成物の柔軟性と圧縮永久歪の向上効果が十分認められない。また(A)成分の配合割合が51重量%未満では、本発明の動的架橋が困難で、得られる組成物の加工性と流動性が劣る。

【0041】本発明においては、熱可塑性ポリエチルエラストマー(A)とゴム(B)を単純にブレンドするだけではなく、得られる組成物のMFRが20~150で摩擦減量が3.0%以下になるように動的架橋を施す。動的架橋とは、Uniroyal社のW. M. Fischerらや、Monsanto社のA. Y. Coranらにより開発された手法であり、熱可塑性樹脂のマトリックス中にゴムをブレンドし、架橋剤とともに混練りしながらゴムを高度に架橋させ、しかもそのゴムを微細に分散させるプロセスのことである。

【0042】本発明においては、動的架橋を行なうために通常架橋剤を使用するが、好ましくは、架橋剤と共に可塑剤を使用する。上記架橋剤としては、通常のゴムに対して使用される過酸化物、樹脂架橋剤、硫黄などの架橋剤が使用できる。架橋剤の具体例としては、例えば“架橋剤ハンドブック(山下普三、金子東助著、大成社)”に記載されている架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤などが挙げられる。

【0043】すなわち、本発明においては、イオウ系または脂肪族系の架橋剤を好ましく用いることができる。

【0044】特に、架橋剤としてイオウ系または脂肪族

系架橋剤を使用する場合は、組成物中のゴム（B）100重量部に対して、主たる架橋剤0.1～8重量部、加硫促進剤0.1～10重量部、加硫促進助剤0.5～10重量部、活性剤0.5～10重量部および架橋助剤0.1～10重量部の範囲で用いる。

【0045】また、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合は、組成物中のゴム（B）100重量部に対して有機過酸化物中の活性酸素量が0.0001～0.3モルになるように算出して添加する。活性酸素量が0.0001モル未満では十分な架橋が生起しない。一方、0.3モルを超えて使用しても、より以上の架橋は期待できず、経済的でないうえ、他の好ましくない副反応、例えば重合体の分解などが起こりやすくなる。

【0046】本発明においては、動的架橋を行なうために架橋剤と共に好ましくは可塑剤を使用する。本発明において、可塑剤は得られる組成物に柔軟性と流動性の良好なバランスを与えるものであり、また摩耗減量を少なくするという効果を有しており、さらに低温における柔軟性の維持に効果があり、ジョイントブーツ材の温度特性の改善にも寄与する。すなわち本発明においては、可塑剤を添加することにより、動的架橋により得られる組成物のMFRと摩擦減量のコントロール（本発明の動的架橋）が容易になる。

【0047】上記可塑剤としては、プロセスオイル、エクステングオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソノニルフタレートなどのフタル酸エステル類、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリス-クロロエチルホスフェート、トリス-ジクロロプロピルホスフェート、縮合リン酸エステル、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリセチルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリオレイルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸イソノニルエステル、トリメリット酸イソデシルエステルなどのトリメリット酸エステル類、ジベンタエリスリトールエステル類、ジオクチルアジベート、ジメチルアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソブチルアジベート、ジブチルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート、ジ-2-エチルヘキシルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、メチルアセチルリシノレートな

50 どの脂肪酸エステル類、ヒロメリット酸オクチルエステルなどのヒロメリット酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル（例えばエポキシ化脂肪酸オクチルエステル）などのエポキシ系可塑剤、アジピン酸エーテルエステル、ポリエーテルエステル、ポリエーテルなどのポリエーテル系可塑剤などが挙げられる。これらの可塑剤は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0048】動的架橋により得られる組成物のMFRと摩耗減量のコントロールを容易にする観点からは、上記可塑剤の中で、フタル酸エステル類およびポリエーテル系可塑剤が好ましい。また、組成物のブリード性の面からはフタル酸エステル類、リン酸エステル類、エポキシ系可塑剤、ポリエーテル系可塑剤などが好ましく、さらに好ましくはフタル酸エステル類およびポリエーテル系可塑剤である。可塑剤の添加は、架橋剤の添加前、添加後いずれでもよく、また一部を架橋前に添加し、残りを架橋後に添加してもよい。

【0049】可塑剤の添加量は、（A）成分と（B）成分の配合割合、可塑剤の種類など他の条件によっても異なるため特に限定されるものではないが、得られる組成物のMFRが20～150で摩擦減量が3%以下になる量を添加する。通常は、（A）成分と（B）成分の合計量100重量部に対して2～35重量部、好ましくは3～30重量部、さらに好ましくは4～25重量部添加することにより、MFRと摩耗減量のコントロールが容易になる。3重量部未満ではMFRと摩耗減量のコントロールが困難で、可塑剤の添加効果がほとんど認められず、25重量部を超えるとMFRと摩耗減量のコントロールが困難であるばかりでなく、ブリードが生じ易くなり、得られる組成物の強度も低下する。

【0050】本発明における動的架橋は、各種押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、あるいはこれらを組み合わせたものなどにより、上記各成分を混練することによって行われる。しかし、生産性を考慮する場合は、二軸押出機を用いて連続的に生産するのが最も好ましい。この場合、押出機の途中から可塑剤と架橋剤の添加を行う。

【0051】このとき用いる二軸押出機としては、L/D=3.0以上の長軸型のものが好ましい。溶解混練時に各成分を添加する方法は、本発明の（A）、（B）両成分と架橋剤、さらに可塑剤を同時に添加する方法と、本発明の（A）、（B）両成分を混練したのち、途中から架橋剤と可塑剤を添加する方法のいずれでもよいが、本発明の（A）、（B）両成分を混練したのち架橋剤と可塑剤を添加する方法が好ましい。

【0052】本発明においては、本発明のゴム（B）を熱可塑性ポリエステル（A）中に十分に分散させ、かつその界面を強化して物性をさらに向上させるために、いわゆる相溶化剤を用いることができる。相溶化剤は大き

く分けると、化学反応を伴わないものと伴うものがある。前者は、通常ブロック共重合体やグラフト共重合体であり、いわゆる乳化作用を示す。後者は、末端や側鎖に官能基を有するポリマーやポリマーの末端に重合性基を有する高分子マクロマーなどである。

【0053】相溶化剤の具体例としては、エチレン/グリシルメタクリレート共重合体-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、エチレン/グリシルメタクリレート共重合体-アクリロニトリル/スチレン共重合体グラフトポリマー、エチレン/グリシルメタクリレート共重合体-ポリスチレングラフトポリマー、エチレン/エチルアクリレート共重合体-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、エチレン/エチルアクリレート共重合体-ポリアクリロニトリルグラフトポリマー、エチレン/エチルアクリレート共重合体-ポリアクリロニトリルグラフトポリマー、エチレン/エチルアクリレート共重合体-ポリスチレングラフトポリマー、エチレン/酢酸ビニル共重合体-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、エチレン/酢酸ビニル共重合体-ポリアクリロニトリルグラフトポリマー、エチレン/酢酸ビニル共重合体-ポリスチレングラフトポリマー、ポリブロピレン-ポリアクリロニトリルグラフトポリマー、ポリブロピレン-ポリスチレングラフトポリマー、ポリブロピレン-ポリスチレングラフトポリマー、ポリエチレン-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、ポリエチレン-ポリアクリロニトリルグラフトポリマー、ポリエチレン-ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、酸変性アクリル-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、酸変性アクリル-ポリスチレングラフトポリマー、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレートグラフトポリマー、ポリスチレン-ポリエチレングラフトポリマー、ポリスチレン-ポリブタジエングラフトポリマー、ポリスチレン-ポリアクリロニトリルブロック共重合体、ポリスチレン-ポリブチルアクリレートブロック共重合体などが挙げられる。

【0054】相溶化剤の具体例としては、日本油脂株式会社社製モデバーA1100, A3100, A4100, A5100, A6100, A1200, A4200, A5200, A6200, A1400, A3400, A4400, A5400, A6400、東亜合成化学工業株式会社社製RESEDA(登録商標名)GP100, GP200, GP300, GP400, GP500, GP700などの市販品を挙げることができる。これらを含めた相溶化剤の例は、秋山三郎著「表面」1991年Vol. 29, No. 1や、前田佳治ら著雑誌「高分子加工」1991年40巻4号などに記載されている。

【0055】これらの相溶化剤の中で特に好ましいもの

は、使用するゴム(B)の種類によっても異なるが、熱可塑性ポリエステルエラストマー(A)と直接反応するエボキシ基またはカルボキシル基を有する相溶化剤である。

【0056】本発明においては、本発明の(A)成分と(B)成分の混練中に好ましくは可塑剤を用いて、得られる組成物のMFRが20~150で、摩耗減量が3%以下になるように勤勉に架橋する。

【0057】ここで、MFRは230°Cで10kg荷重の条件で10分間に流出した重量でg/10分の単位で表される。また、摩耗減量は外径25mm、内径20mm、高さ15mmの円柱状試料を2コ用いて、双方の試料を2kg荷重で天面同士を接触させ、一方の試料を固定し、もう一方の試料を150r.p.mの速度で回転させ、15分後の回転側試料の重量変化より求められる変化率と定義され、下記式により求めることができる。

【0058】

【数1】

$$摩耗減量 (\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100$$

W<sub>0</sub> : 試験前の試料の重量

W<sub>t</sub> : 摩耗試験15分後の回転側試料の重量

【0059】ここで、MFRが20未満の場合には、流動性が不足しているため、ジョイントブーツのような薄肉の成形品を射出成形で成形する場合、成形が不可能か、成形物が得られた場合でも、大きな成形ひずみが生じ、ブーツの耐久寿命が悪くなる。一方、MFRが150を超えた場合、ブーツ成形物にバリが発生しやすくなる。また、摩耗減量が3%を超えた場合、ブーツの耐久寿命が極端に悪化する。

【0060】MFRを20~150とし、摩耗減量を3%以下とする方法としては、可塑剤量を(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して3~30重量部添加する必要がある。3重量部未満では、可塑剤添加の効果がなく、摩耗減量が大きくなる問題点が生じ好ましくない。30重量部を越えると可塑剤のブリードが生じやすくなり、成形外観が不良となり、耐久性も低下し、好ましくない。ジョイントブーツ材として、良好な成形性、成形物の良好な耐摩耗性を得るうえで、より好ましいMFRの範囲は35~120、摩耗減量で1.5%以下である。

【0061】さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物のMFRを20~150とし、摩耗減量を3%以下にするための有効な方法は、架橋剤および架橋助剤の添加量を調整することである。例えば、架橋剤としてイオウ系または脂肪族系架橋剤を使用する場合は、組成物中のゴム(B)100重量部に対して、主たる架橋剤0.

13

2～6重量部、加硫促進剤0.1～1.0重量部、加硫促進助剤0.5～1.0重量部、活性剤0.5～1.0重量部および架橋助剤0.5～8重量部の範囲で用いるのが好ましい。また、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合は、組成物中のゴム(B)1.00重量部に対して有機過酸化物中の活性酸素量が0.0005～0.25モルになるように算出して添加するのが好ましい。とりわけ、架橋剤としては、溶融下での架橋反応の制御しやすさから、有機過酸化物の使用が好ましい。特に、1分間半減期温度が150℃～200℃の有機過酸化物の使用が好ましい。有機過酸化物を使用する際に、架橋助剤を併用してもよい。

【0062】本発明の組成物には、流動性や柔軟性をさらに向上させるために、液状アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、液状アクリルゴム、液状ポリブタジエンゴムなどの液状ゴムを機械的強度を損なわない範囲で配合することができる。

【0063】本発明の組成物には、流動性や機械的強度を損なわない範囲で、充填剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリソ、タルク、シリカ、ケイソウ土、雲母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、カーボンブラック、カーボン繊維など、あるいは着色剤、例えばカーボンブラック、群青、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、紺青、アゾ顔料、ニトロン顔料、レーク顔料、フタロシアニン顔料などを配合することができる。

【0064】さらに、本発明の組成物には、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤を数種類組み合わせて添加することもできる。老化防止剤の具体例としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン(PAN)、オクチルフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン(DPPD)、N,N'-ジ- $\beta$ -ナフチル-p-フェニレンジアミン(DNPD)、N-(1,3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン(IPPD)、N,N'-ジアリル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン誘導体、チアリル-p-フェニレンジアミン混合物、アルキル化フェニレンジアミン、4,4'- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p,p-トルエンスルフォニルアミノジフェニルアミン、N-フェニル-N'--(3-メタクリロイロキシ-2-ヒドロプロピル)-p-フェニレンジアミン、ジアリルフェニレンジアミン混合物、ジアリル-p-フェニレンジアミン混合物、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミン誘導体などのアミン系老化防止剤、2-メルカブトベンゾイミダゾール(MBI)、2-メルカブトベンゾチアゾールの

10

20

30

40

14

亜鉛塩(ZnMBI)、2-メルカブトメチルベンゾイミダゾールの亜鉛塩、トリブチルチオウレア、2-メルカブトメチルベンゾイミダゾール、1,3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオウレアなどのイミダゾール系老化防止剤、2,5-ジ-t-アミルハイドロキノン(DAHQ)、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン(DBHQ)、4,4'-ヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)(MBMTB)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-チオービス(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、ステレネートフェノール、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノール誘導体、ビスフェノール誘導体などのフェノール系老化防止剤、アセトンとジフェニルアミンの反応生成物(ADPAL)、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンの反応生成物、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体(TMDQ)、6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン(ETMDQ)、アミンとケトンの反応生成物、ジーラウリル-チオプロピオネート、ニッケルジブチルジチオカルバネート(NiDBC)、ニッケルジエチルジチオカルバメート、ニッケルジメチルジチオカルバメート等のジチオカルバミン酸塩系老化防止剤、トリ(ノニル化フェニル)ホスフェイトなどの老化防止剤、トリ(ノニル化フェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、チオジプロピオン酸、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルβ,β-チオジブチレートなどの二次老化防止剤が挙げられる。

【0065】光安定剤や紫外線吸収剤の具体例としては、4-t-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-ジアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2(2'-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、モノグリコール

15

サリチレート、オキザリック酸アミド、フェニルサリチレート、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0066】また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、P E T、P B T、ポリアセタール、ポリアミド、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデン、ポリスルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、P P S樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、P P O樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ゴム変性P P O樹脂、スチレン-マレイミド系共重合体、ゴム変形スチレン-マレイミド系共重合体などの樹脂を適宜ブレンドすることができる。

【0067】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の硬度は、好ましくは60～95ポイント (J I S A硬度)、さらに好ましくは70～95ポイント、特に好ましくは80～95ポイントである。硬度が必要以上に低いと、本発明の組成物をジョイントブーツとして用いた場合に、高回転時にブーツのジャバラ部が回転遠心力によって膨張してしまう耐回転膨張特性が不足し、また温度の低下によりブーツ内圧の低下でジャバラ膜長部のかみ込みを起こしてしまう耐負圧特性も不足する。また硬度が高すぎると本発明の目的を達成しない。

【0068】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、プロー成形やインジェクションプロー成形などの加工方法によって加工することができる。しかし、本発明の組成物は射出成形により成形することができる、例えば等速ジョイントブーツを製造する場合は、射出成形により均一な厚みのブーツを得ることができる。

【0069】本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いて製造した等速ジョイントブーツは、成形時の加工性が優れている上に、強度、圧縮永久歪、耐熱性、耐候性、耐寒性、耐グリース性、耐摩耗性などの基本特性に優れ、ブーツとしての実用耐久性にも優れている。

【0070】すなわち、本発明の組成物は、射出成形により成形できる好適な材料であり、柔軟性にも富み、従来の材料であるクロロブレンゴムや単なる熱可塑性ポリエステルエラストマーの欠点を改良した新しいジョイントブーツ（特に、等速ジョイントブーツ）用材料である。

【0071】さらに、本発明の組成物は、パンパー部品、サイドシールド、ステアリングホイール、モール、ハンドル、ラック&ピンオン式ステアリング用ブーツ、マクファーソンストラットブーツ、プロペラシャフト用ブーツ、トーリングブーツ、ステアリングブーツ、ポールジョイントシール、タイロッドシール、ユニバーサルジョイントシール、エアーサスペンション用ペローズ、

ローリングダイヤフラムなどの自動車部品、靴底、サンダルなどの履物、電線被覆、コネクター、キャッププラグなどの電気部品、ゴルフクラブグリップ、野球バットのグリップ、水泳用フィン、水中眼鏡などのスポーツ、レジャー用品、キーボードスイッチなどのラバーコンタクト、カーリコード、カップリング、Oリング、ガスケット、防水布、油圧ホース、パワステホース、バキュームチューブ、コイルチューブ、ガーデンホースなどのチューブ、ホース類、バッキンロール、ベルトなどの素材としても使用することもできる。

【0072】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに詳しく述べるが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制限されるものではない。

【0073】実施例1

熱可塑性ポリエステルエラストマー（エニケル・ポリメリ社製ポリエステルエラストマー、P I B I F L E X）と、結合アクリロニトリル量が41重量%で、ムーニー粘度 (L<sub>1+4</sub> 100 °C) が5.6で、S P値が10.0のアクリロニトリルブタジエンゴム（以下、N B Rといふ。）の合計100重量部を、表1に示す割合で二軸押出機を用いて210°Cにて回転数200 rpmにて混練し、二軸押出機の途中から架橋剤としてカヤヘキサンAD（化薬アクソ社製）0.3重量部を添加し、表1に示す条件で動的架橋を行なったのち、老化防止剤としてノクラックN B C（大内新興社製）1重量%およびイルガノックス1010（チバガイギー社製）0.2重量%を添加し、表1に示す物性を有する組成物を得た。

【0074】実施例2～5

架橋剤添加後に2軸押出機の途中から可塑剤としてジウンデシルフタレート (D U P) を表1に示す量添加し、表1に示す条件で動的架橋を行なう以外はそれぞれ実施例1と同様の方法で、表1に示す物性を有する組成物を得た。

【0075】実施例6～8

実施例1～5で用いた熱可塑性ポリエステルエラストマーと実施例1～5で用いたN B Rおよびエチレン・アクリルゴム（商品名：V a m a c G）の合計100重量部を用いて、実施例1と同様の方法で組成物を製造した。

【0076】実施例9および10

実施例1～5と同様に、表1に示す組成で組成物を作製した。この際、架橋剤としてカヤヘキサンADを0.4重量部添加し、動的架橋を行なった。

【0077】

【表1】

		実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	シリコニルエラストマー	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	60	60
NBR		30	30	30	30	30	30	NBR 25 シリコ ウルム 5	NBR 15 シリコ ウルム 5	NBR 15 シリコ ウルム 5	NBR 5 シリコ ウルム 25	40	40
組成	可塑剤	3	5	10	20	30	30	10	10	10	10	15	25
	MFR (g/10分)	23	35	51	83	132	68	83	106	45	45	76	76
	摩耗減量 (%)	2.7	1.4	0.9	0.7	0.6	1.0	1.1	1.3	1.0	1.0	0.8	0.8
機械的性質の条件	硬度 (JIS A)	86	83	81	80	78	81	80	78	78	78	77	77
機械的性質	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	172	139	120	106	98	110	101	90	92	92	87	87
機械的性質	引張伸度 (%)	900	920	920	930	930	900	880	850	780	780	760	760
機械的性質	圧縮永久歪 (%)	48	49	49	51	53	50	58	62	42	42	43	43
機械的性質	耐熱老化性 (%)	-2	-2	-2	-2	-3	-1	-1	0	-4	-4	-5	-5
機械的性質	耐油性 (%)	0	-1	-1	-1	-2	0	0	0	-3	-3	-3	-3
機械的性質	成形外観	良好	良好	良好	良好	良好 (シリコ ウルム 有り)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

## 【0078】比較例1

架橋を行わない以外は実施例1と同様の方法で組成物を製造した。得られた組成物の物性を、表2に示す。実施例1との対比から判るように、架橋していないためMFRは良好であるが、摩耗減量が大きく機械的強度、圧縮永久歪が劣っている。

## 【0079】比較例2

架橋剤(カヤヘキサAD)の添加量を2重量部に変更する以外は実施例1と同様にして表2に示す物性の組成物を得た。この比較例はMFRが小さい例であり、成形性

が悪い。

## 【0080】比較例3

架橋剤(カヤヘキサAD)の添加量を0.05重量部に変更する以外は実施例1と同様にして表2に示す組成物を得た。この比較例は架橋剤を少量しか使用しなかったために、減耗減量が3%を超えている例である。

## 【0081】比較例4

NBRの添加量を2.5重量%にする以外は実施例1とほぼ同様の方法で組成物を製造した。この比較例は、ゴムの添加量が本発明の範囲よりも少ない例であり、得ら

れた組成物は柔軟性、圧縮永久歪が劣っており、MFRも大きいため成形物にバリが発生しやすい。

## 【0082】比較例5

NBRの添加量を55重量%にする以外は実施例1とほぼ同様の方法で組成物を製造した。この比較例は、ゴムの添加量が本発明の範囲を超えている例であり、MFRが小さいために、押出機での製造中、ストランドが引き難く製造が困難である。得られる組成物は、流動性が悪く射出成形できない。

## 【0083】比較例6

可塑剤を添加しない以外は、実施例1と同様の方法で組成物を製造した。得られた組成物の物性を表2に示す。\*

\*実施例1との対比から判るように、可塑剤がなくMFRが小さいために、成形性が悪く、ブーツ寿命もよくない。

## 【0084】比較例7

可塑剤を40部添加した以外は、実施例1と同様の方法で組成物を製造した。得られた組成物の物性を表2に示す。実施例1との対比から判るように、MFRは良好であるが、成形物のブリードが多く、ブーツ耐久性も大きく劣化する。

## 10 【0085】

【表2】

	比 較 例	1	2	3	4	5	8	9
組 成	ポリエチルエラストマー	70	70	70	97.5	45	70	70
	NBR	30	30	30	2.5	55	30	30
	可塑剤	3	3	3	3	3	0	40
動的架橋の条件	MFR (g/10分)	62	2.5	36	135	4.0	12	206
	摩耗減量 (%)	48	—	3.9	2.0	3.6	4.5	0.6
物 性	硬度 (JIS A)	84	—	85	97	80	86	77
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	112	—	132	198	70	175	90
	引張伸度 (%)	900	—	880	950	220	900	900
	圧縮永久歪 (%)	87	—	82	98	60	48	55
	耐熱老化性 (%)	-19	—	-20	-5	-39	-2	-3
	耐油性 (%)	-33	—	-36	-3	-40	0	-2
	成形外観	良好	—	良好	発生	不良	良好	不良 (ブリード 多い)

【0086】試験例1 (シート形状における物性評価)  
実施例1～9および比較例1～8で得られた組成物をペレット化し、210℃で射出成形機にて厚さ2mmのシートを成形し、以下の評価を行った。結果を表1および表2に示す。

(1) 硬度: JIS K-6301 JIS A硬度 40

(2) 引張強度: JIS K-6301 JIS 3

号ダンベル

(3) 引張伸度: JIS K-6301 JIS 3

号ダンベル

(4) 圧縮永久歪: JIS K-6301 120℃  
22時間

(5) 耐熱老化性: JIS K-6301 ギヤー式  
老化試験機を用いて120℃にて300時間老化させた  
のちの引張強度を測定し、耐熱試験前の引張強度に対する  
変化率(%)で示した。

【0087】試験例2 (ジョイントブーツ形状における物性評価)

実施例1～5および比較例1～5で得られた組成物を、ブーツ金型を用いて射出成形し、肉厚1mmのジョイントブーツを成形した。さらに、熱可塑性ポリエチルエラストマーのみからなるジョイントブーツ(比較例6)、クロロブレンゴムのみからなるジョイントブーツ(比較例7)を成形し、以下の評価を行った。結果を表3に示す。

(1) 硬度および成形外観の評価は、試験例1と同様にして行った。

(2) ブーツ寿命: 射出成形で得たブーツを等速ジョイントブーツに装着し、グリースを封入したのち、20℃雰囲気下で作動角を30℃とし、1000rpmで回転し、ブーツに疲労による破断が生じるまでの時間を求めた。また、疲労破断のタイプを屈曲疲労によるもの

か、摩耗疲労によるものかを目視により判定した。

\*【表3】

【0088】

\*

	硬 度	成形外観	組付性	ブーツ寿命 (hrs)	破断タイプ
実施例 1	86	良好	良好	92	屈曲
2	83	良好	良好	170	屈曲
3	81	良好	良好	300	屈曲
4	80	良好	良好	270	屈曲
5	78	良好	良好	200	屈曲
6	81	良好	良好	320	屈曲
7	80	良好	良好	350	屈曲
8	78	良好	良好	310	屈曲 + 摩耗
9	78	良好	良好	290	屈曲
10	77	良好	良好	260	屈曲
比較例 1	84	良好	良好	19	摩耗
3	85	良好	良好	12	摩耗
4	97	成 形 不 可			
5	80	不 良 成 形		16	摩耗
6	97	成 形 不 可			
7	62	不 良 成 形		14	摩耗
8	86	良好	良好	69	摩耗
9	77	不 良 (ブリード多い)	良好	85	屈曲

【0089】

【発明の効果】本発明のジョイントブーツ用熱可塑性エラストマー組成物は、機械的性質、耐油性および耐熱性に優れ、柔軟性と圧縮永久歪が改良され、しかも加圧性と耐久性に優れた材料である。さらに本発明によれば、

上記ジョイントブーツ用熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法を提供することができる。すなわち、本発明によれば、成形外観に優れ、耐久性も非常に優れたジョイントブーツ用組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上嶋 敏文

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 西尾 寿浩

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 中島 達雄

静岡県磐田市東貝塚1342-2

(72)発明者 此本 武美

静岡県掛川市初馬2092

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126500

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

---

(51)Int.Cl. C08L 67/02  
C08K 5/00  
F16J 3/04

---

(21)Application number : 05-276324

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD  
NTN CORP

(22)Date of filing : 05.11.1993

(72)Inventor : YASUDA TADASHI  
HASEGAWA SUSUMU  
UESHIMA TOSHIFUMI  
NISHIO HISAHIRO  
NAKAJIMA TATSUO  
KONOMOTO TAKEMI

---

## (54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION FOR JOINT BOOTS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition for joint boots improved in flexibility and compression set without impairing the excellent mechanical properties inherent in the polyester elastomer, by dynamic cross-linking during kneading a thermoplastic polyester elastomer, rubber and plasticizer.

CONSTITUTION: A total of 100 pts.wt. of (A) 51-95wt.% of a thermoplastic polyester elastomer (pref. a block copolymer made up of polytetramethylene terephthalate segments and polytetramethylene adipate segments) and (B) 49-5 pts.wt. of a rubber (pref. acrylonitrile-butadiene copolymer rubber) is incorporated with (C) 2-3 pts.wt. of a plasticizer (pref. phthalic ester) followed by dynamic cross-linking during kneading of the blend, thus obtaining the objective composition 20-150 in MFR and  $\leq$ 3wt.% in wear reduction. It is recommended that the dynamic cross-linking be conducted as follows: the components A and B kneaded using a twin-screw extruder followed by addition of the component C and a cross-linking agent at a midway point.

---

### LEGAL STATUS

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Without spoiling the mechanical property, the outstanding thermal resistance, and outstanding oil resistance which a polyester elastomer has, flexibility and a compression set are improved and this invention relates to the thermoplastic-elastomer constituent for joint boots which was moreover excellent in processability and endurance.

[0002]

[Description of the Prior Art] A thermoplastic-polyester elastomer is a multiplex block copolymer which has polyester, a polyether repeating unit or polyester, and polyester in a polymer principal chain, and is excellent in a mechanical property, thermal resistance, and oil resistance.

[0003] Thus, although the thermoplastic-polyester elastomer has the outstanding feature, it has the fault that a degree of hardness is high and inferior to flexibility as an elastomer. Moreover, a compression set is also large and expansion of the use is restrained. The method (JP,50-82162,A) of blending and elasticity-izing a polystyrene type block copolymer as a method of improving such a fault, and the method (JP,60-7662,A) of blending and elasticity-izing an ethylene copolymer are proposed. However, the fault that it is not yet enough and oil resistance falls also has the flexibility of the polyester elastomer obtained by these methods.

[0004] Moreover, the method of reconciling flexibility, oil resistance, and thermal resistance is also proposed by making it vulcanize, after adding a cross linking agent on the rubber covered roll which blended the rubber which can be vulcanized as carried out with usual rubber (JP,55-35057,B). However, since the temperature which adds a cross linking agent by this method is low temperature more remarkably than the melting point of a polyester elastomer, it is difficult for fully carrying out distributed kneading of the cross linking agent to obtain a stable constituent in actual manufacture difficultly. Furthermore, neither oil resistance nor thermal resistance is also yet enough.

[0005] Moreover, although the thermoplastic-polyester elastomer is suitable as a material of autoparts, especially a joint boot, since the joint boot which has good processability and the stable endurance life was not able to be obtained but flexibility was missing depending on the conventional thermoplastic polyester elastomer, the fault that it was remarkable and was bad also had workability.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, although the thermoplastic-polyester elastomer is excellent in a mechanical property, thermal resistance, and oil resistance, there is a fault of being inferior to flexibility and a compression set. Moreover, when using as boot material for joint, a problem is in processability and endurance (stable endurance life). Therefore, without spoiling the mechanical property, the outstanding thermal resistance, and outstanding oil resistance which a polyester elastomer has, flexibility and a compression set are improved and the purpose of this invention is to offer the thermoplastic-elastomer constituent for joint boots which was moreover excellent in processability and endurance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention (A) thermoplastic-polyester elastomer 51 - 49 - 5 % of the weight of 95-% of the weight and (B) rubber, (A), (B) As opposed to a total of 100 weights sections of a component the plasticizer of 2 - 35 weight section In the thermoplastic-elastomer constituent for joint boots whose abrasion loss it is the thermoplastic-elastomer constituent which comes to construct a bridge during kneading dynamically, and MFR is 3% or less in 20-150, and this constituent In order to construct a bridge dynamically, the thermoplastic-elastomer constituent for joint boots which adds a plasticizer and is characterized by the bird clapper before addition of the cross linking agent to add and/or after addition is offered.

[0008] The thermoplastic-polyester elastomer which is the (A) component of this invention is a polyester block copolymer, and has the high-melting point crystallinity segment (A-1) which mainly consists of an aromatic-polyester unit into the polymer chain, and the low melting point polymer segment (A-2) which mainly consists of an aliphatic polyether unit and/or an aliphatic polyester unit.

[0009] Although the aromatic-polyester unit of the high-melting point crystallinity segment (A-1) which is a hard segment is formed from an acid component and a glycol component, this acid component is terephthalic acid and/or 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid substantially. Moreover, you may carry out the little combined use of the aliphatic dicarboxylic acids other than terephthalic acid or 2, and 6-naphthalene dicarboxylic acid, such as other aromatic dicarboxylic acids, such as isophthalic acid, or an adipic acid, sebatic acid, a cyclohexane -1, 4-JIKAMBON acid, and a dimer acid.

[0010] The glycol components which form the above-mentioned aromatic-polyester unit are the glycol of carbon numbers 2-12, for example, ethylene glycol, a propylene glycol, a tetramethylene glycol, neopentyl glycol, hexandiol, the Deccan diol, etc. In addition, although especially the minimum of the melting point of a high-melting point crystallinity segment (A-1) is not limited, generally it is 150 degrees C or more, and is 190 degrees C or more still more preferably 170 degrees C or more preferably.

[0011] Although the aliphatic polyether unit which constitutes the low melting point polymer segment (A-2) which is a soft segment is formed by the polyalkylene glycol, as an example of a polyalkylene glycol, a polyethylene-glycol, polypropylene-glycol, polytetramethylene glycol, and polyethylene-glycol-polypropylene-glycol block copolymer etc. is mentioned, for example, and especially its polytetramethylene glycol is desirable. Of course, these polyalkylene glycols can also be used as mixture, if the ratio of the carbon number and number of oxygen is the thing of 2-4.5 and it is independent.

[0012] Although the aliphatic polyester unit which is another unit which constitutes a low melting point polymer segment (A-2) mainly consists of an aliphatic dicarboxylic acid and a glycol, the aliphatic dicarboxylic acids which are a part for the main acidity are a succinic acid, an adipic acid, sebatic acid, the Deccan dicarboxylic acid, etc. Moreover, you may carry out the little combined use of the aromatic dicarboxylic acids other than these aliphatic dicarboxylic acids, such as isophthalic acid.

[0013] Moreover, the glycol component which forms the above-mentioned aliphatic polyester unit is a glycol component of carbon numbers 2-12, and what was illustrated as a glycol component which forms the aromatic-polyester unit of a high-melting point crystallinity segment (A-1) as the example, and the same thing are mentioned.

[0014] The poly lactone (for example, Polly epsilon-caprolactone) which carries out the polycondensation of the above-mentioned aliphatic dicarboxylic acid and the glycol component by the usual method, is obtained, and gay polyester or copolymerized polyester is sufficient as, or is obtained by carrying out ring opening polymerization of the annular lactone is sufficient as an aliphatic polyester unit. In addition, although especially the upper limit of the melting point of a low melting point polymer segment (A-2) is not limited, generally it is 130 degrees C or less, and is 100 degrees C or less preferably. Moreover, the molecular weight of a low melting point polymer segment (A-2) is usually 400-6,000.

[0015] The composition ratios of the high-melting point crystallinity segment (A-1) in a thermoplastic-polyester elastomer (A) and a low melting point polymer segment (A-2) are 95 / 5 - 5/95 in a weight ratio preferably, and are 70 / 30 - 30/70 still more preferably. Moreover, as a thermoplastic-polyester

elastomer (A), especially the thing whose softening temperature is 100 degrees C or more is desirable. [0016] Especially the polyester block copolymer used preferably is formed as a thermoplastic-polyester elastomer (A), using polyester, such as polyethers, such as a polytetramethylene glycol, a polytetramethylene horse mackerel peat, and a Polly epsilon-caprolactone, as a low melting point polymer segment (A-2), using polytetramethylene terephthalate or polytrimethylene terphthalate -2, and 6-naphthalate as a high-melting point crystallinity segment (A-1). Moreover, copolymerization of a polycarboxylic acid, a polyfunctional hydroxy compound, oxy acid, etc. could be carried out as a part of dicarboxylic acid or glycol. These polyfunctional components act effectively as a part for hyperviscous Chemicals by making it copolymerize in not more than 3 mol %. As this polyfunctional component, trimellitic acid, a trimesic acid, pyromellitic acid, a benzophenone tetrapod carboxylic acid, a butane tetrapod carboxylic acid, a glycerol, pentaerythritols or these ester, an acid anhydride, etc. can be mentioned, for example.

[0017] A thermoplastic-polyester elastomer (A) can be manufactured with the usual polymerization method. As a suitable polymerization method, a \*\* aromatic dicarboxylic acid or its dimethyl ester, and a low melting point segment plasticity diol To the bottom of existence of a catalyst, heat at about 150-260 degrees C, and an esterification reaction or an ester exchange reaction is performed. Subsequently, the method of obtaining thermoplastic elastomer by performing a polycondensation reaction, removing a superfluous low-molecular diol under a vacuum, \*\* To the high-melting point polyester segment plasticity prepolymer and low melting point polymer segment plasticity prepolymer which were prepared beforehand After mixing and making the end group of those prepolymers, and the chain extension agent of two functionality which reacts react, How to obtain a thermoplastic-polyester elastomer by maintaining a system at a high vacuum and removing a volatile component, \*\* There is a method of obtaining a thermoplastic-polyester elastomer etc. by carrying out an ester exchange reaction, carrying out heating mixture of high-polymer high-melting point polyester and high-polymer lactone, and carrying out ring opening polymerization of the lactone.

[0018] As rubber which is the (B) component of this invention, the hydrogenation object of non-halogen diene system rubber and non-halogen diene system rubber, an acrylic rubber, epichlorohydrin rubber, olefin system rubber, halogen system rubber, silicone rubber, etc. are mentioned.

[0019] As the above-mentioned non-halogen diene system rubber, natural rubber, a polyisoprene rubber, styrene-butadiene copolymer rubber, styrene-butadiene block-copolymer rubber, a polybutadiene rubber, acrylonitrile-butadiene copolymer rubber, acrylic-ester-butadiene copolymer rubber, etc. are mentioned, for example.

[0020] As a hydrogenation object of the above-mentioned non-halogen diene system rubber, a hydrogenation polybutadiene, a hydrogenation polyisoprene, hydrogenation styrene-butadiene random-copolymer rubber, hydrogenation styrene-butadiene block-copolymer rubber, hydrogenation acrylic-ester-butadiene copolymer rubber, a hydrogenation acrylonitrile-butadiene copolymer, etc. are mentioned, for example.

[0021] As the above-mentioned hydrogenation styrene-butadiene block-copolymer rubber : The (b)-(b) or (b)-(b)-(b) block copolymer which consists of a random-copolymer block (b) of a vinyl aromatic compound polymer block (b), a vinyl aromatic compound, and a conjugated diene, (b-1) Or are obtained by hydrogenating the (b)-(b)-(c) block copolymer which consists of a taper block (c) which consists of the above-mentioned block (b), the above-mentioned block (b) and a vinyl aromatic compound, and a conjugated diene, and a vinyl aromatic compound increases gradually. The hydrogenation diene system copolymer whose polystyrene conversion number average molecular weight at least 80% of the double bond of a conjugated-diene portion is saturated, and is 50,000-600,000, : It consists of the above-mentioned block (b), a conjugated-diene polymer, or a copolymer of a vinyl aromatic compound and a conjugated diene. (b-2) Are obtained by hydrogenating the (b)-(d)-(e) block copolymer which block (d) [ whose 1 and 2-vinyl joint content is 25 - 95% ] and 1, and 2-vinyl joint content becomes from the conjugated-diene polymer block (e) which is 20% or less. The hydrogenation diene system copolymer whose polystyrene conversion number average molecular weight at least 80% of the double bond of a conjugated-diene portion is saturated, and is 40,000-700,000, : (e)-(d)-(e) or [(e)-(d)]<sub>m</sub> which consists

of the above-mentioned block (d) and the above-mentioned block (e) (b-3) At least 90% of the double bond of the conjugated-diene portion obtained when (however m hydrogenate the block copolymer expressed with or more 2) is saturated, and the hydrogenation diene system copolymer whose polystyrene conversion number average molecular weight is 50,000-600,000 is mentioned.

[0022] In addition, as a vinyl aromatic compound, although styrene, alpha-methyl-styrene, t-butyl styrene, p-methyl-styrene, divinylbenzene, 1, and 1-diphenyl styrene, N, and N-diethyl-p-amino ester styrene, a vinylpyridine, etc. are mentioned, they are styrene and an alpha methyl styrene especially preferably here.

[0023] Moreover, although 1,3-butadiene, an isoprene, 2, 3-dimethyl-1,3-butadiene, 1, 3-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 4, the 5-diethyl -1, 3-OKUTA diene, 3-butyl -1, 3-OKUTA diene, a chloroprene, etc. are mentioned as the above-mentioned conjugated diene, it is 1,3-butadiene, isoprene and 1, and 3-pentadiene preferably, and is 1,3-butadiene especially preferably.

[0024] The above (b-1) is a hydrogenation conjugated-diene system copolymer (henceforth "the hydrogenation copolymer b-1") which hydrogenates the diene system copolymer (henceforth "a polymer b-1") which consists of block (\*\*) added block (\*\*), block (\*\*), and if needed, and is obtained.

[0025] the vinyl aromatic compound in a polymer b-1, and the rate of a conjugated diene (a vinyl aromatic compound / conjugated diene) -- a weight ratio -- it is -- usually -- 5-60/40 -- it is 5-40/60 preferably [ 95-60 ] [ 95-40 ] Moreover, all the monomers of the sum total of the amount of joint vinyl aromatic compounds in the block (c) added a block (b) and if needed are usually 3 - 25 % of the weight preferably three to 50% of the weight, and the vinyl joint content in the conjugated-diene portion in a block (b) is usually 30% or more preferably 15% or more. The rate of hydrogenation of a polymer b-1 is 90 % of the weight or more preferably 80% of the weight or more.

[0026] furthermore, the polystyrene conversion number average molecular weight of the hydrogenation copolymer b-1 -- 50,000-600,000 -- it is 70,000-250,000 preferably

[0027] The above (b-2) is a hydrogenation conjugated-diene system copolymer (henceforth "the hydropolymerization object b-2") which hydrogenates the diene system copolymer (henceforth "a polymer b-2") which consists of block (\*\*), block (\*\*), and block (\*\*), and is obtained. The content whose contents of the block (b) in a polymer b-2 are usually 15 - 45 % of the weight and a block (d) preferably ten to 50% of the weight is usually 35 - 70 % of the weight preferably 30 to 80% of the weight, and the content of a block (e) is usually 5 - 25 % of the weight preferably five to 30% of the weight. In addition, 1 of a block (d) and 2-vinyl joint content are 30 - 60% preferably 25 to 95%, and 1 of a block (e) and 2-vinyl joint content are 5 - 15% preferably 20% or less.

[0028] the rate of hydrogenation of a polymer b-2 -- 80% or more -- desirable -- 90% or more -- it is -- the polystyrene conversion number average molecular weight of the hydropolymerization object b-2 -- 40,000-700,000 -- it is 60,000-400,000 preferably

[0029] The above (b-3) is a hydrogenation conjugated-diene system polymer (henceforth "the hydropolymerization object b-3") which hydrogenates the diene system copolymer (henceforth "a polymer b-3") which consists of block (\*\*) and block (\*\*), and is obtained.

[0030] The content of the block (d) in a polymer b-3 is usually 15 - 90 % of the weight preferably ten to 95% of the weight, and the content which is a block (e) is usually 10 - 85 % of the weight preferably five to 90% of the weight. In addition, 1 and 2-vinyl joint content which are a block (d) and a block (e) is the same as that of the case of a polymer b-2.

[0031] the rate of hydrogenation of a polymer b-3 -- 90% or more -- desirable -- 95% or more -- it is -- the polystyrene conversion number average molecular weight of the hydropolymerization object b-3 -- 50,000-600,000 -- it is 100,000-400,000 preferably

[0032] in addition, distributor shaft coupling of these polymers b-1 to b-3 is carried out using a coupling agent -- having -- \*\*\*\* -- for example, [(\*\*)-(\*\*)--"n-X and [(\*\*)-(\*\*)-(\*\*)--]n-X and [(\*\*)-(\*\*)-(\*\*)-- what is expressed with]n-X (2-4X show a coupling-agent residue in n.) etc. is contained

[0033] As the above-mentioned acrylic rubber, butyl-acrylate-ethyl-acrylate copolymer rubber etc. is mentioned, for example. As the above-mentioned epichlorohydrin rubber, the copolymerization rubber of an epichlorohydrin independent or epichlorohydrin, and an ethyleneoxide is mentioned. As the above-

mentioned olefin system rubber, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-propylene-diene ternary polymerization object rubber, etc. are mentioned, for example. As the above-mentioned halogen system rubber, chloroprene rubber, chlorinated-polyethylene rubber, chloro sulfonation polyethylene rubber, a chlorinated butyl rubber, a brominated butyl rubber, chlorination ethylene-propylene rubber, etc. are mentioned. As the above-mentioned silicone rubber, dimethylpolysiloxane, a methyl vinyl polysiloxane, a methylphenyl vinyl polysiloxane, trifluoropropyl methylvinyl polysiloxane, methylphenyl silicone, etc. are mentioned. The synthetic rubber called in common names other than these, such as the so-called polysulfide rubber, chlorophosphazene rubber, polyurethane rubber, ethylene-vinyl acetate copolymerization rubber, polyethylene-oxide rubber, and a fluororubber, can be similarly used as rubber (B) of this invention.

[0034] In this invention, desirable rubber (B) is the hydrogenation object of non-halogen diene system rubber and non-halogen diene system rubber, epichlorohydrin rubber, etc. They are still more specifically acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber, hydrogenation acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber, hydrogenation acrylic-ester-butadiene copolymerization rubber, ethylene-propylene copolymerization rubber, etc.

[0035] The above-mentioned hydrogenation acrylic-ester-butadiene copolymerization rubber is rubber which hydrogenated 90% or more of the double bond of the conjugated-diene polymerization unit of the random copolymer which consists of acrylic-acid alkyl ester or acrylic-acid alkoxy substitution alkyl ester, and a conjugated diene, and is indicated by JP,2-218704,A in detail.

[0036] In this invention, by introducing a functional group, for example, a carboxy group, an epoxy group, the amino group, etc. into these rubber, compatibility can be raised further and a mechanical strength and a compression set can be improved. Introduction of a functional group can be performed by copolymerizing an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a maleic acid, glycidyl (meta) acrylate, AMINO (meta) acrylate, etc. with other components which form rubber (B). In addition, before introduction of these functional groups is mixed with the (A) component, it may be performed, and when kneading with the (A) component, you may perform it simultaneously. The solubility-parameter value of the rubber (B) in this invention is usually [ eight or more ] nine or more still more preferably 8.5 or more preferably.

[0037] Although the solubility-parameter value of rubber can refer to the value indicated by reference, such as a rubber industrial handbook of the Society of Rubber Industry, Japan issue, and a guide to new rubber technical of this association issue, it can be measured by various kinds of methods indicated by the solvent handbook of the Kodansha issue about the rubber which is not indicated by these reference. In this specification, the value calculated by the simple method whose trial calculation is made from the molecule cohesive-energy constant of the matter proposed by Small was made into the standard about the rubber which is not reference known.

[0038] In this invention, the gel content in rubber (B) is usually 70 % of the weight or more preferably 50% of the weight or more. In addition, a gel content is computed with the rate of the insoluble matter when dissolving the rubber after bridge formation using the solvent which can dissolve the rubber before bridge formation enough, for example, toluene, a methyl ethyl ketone, etc.

[0039] As for the rubber (B) of this invention, it is desirable to carry out distributed mixture into a thermoplastic-polyester elastomer (A), and 50 micrometers or less of 10 micrometers or less of mean particle diameters at that time are 5-0.01 micrometers especially preferably still more preferably preferably. If the diameter of a particulate material of rubber (B) is large, good physical properties will not be acquired. In this invention, 100 or more rubber particles are measured in the random visual field observed with an electron microscope, and let the average be a mean particle diameter. Moreover, about the particle which is not a globular form, it considers as the diameter when considering as circle area.

[0040] The blending ratio of coal of the thermoplastic-polyester elastomer (A) in the constituent of this invention is 55 - 85 % of the weight preferably 51 to 95% of the weight, and the blending ratio of coal of rubber (B) is 45 - 15 % of the weight preferably 49 to 5% of the weight. (A) If the blending ratio of coal of a component exceeds 95 % of the weight, dynamic bridge formation of this invention will be difficult, and the flexibility of a constituent and the improvement effect of a compression set which are acquired

will not be accepted enough. Moreover, the processability of a constituent and fluidity from which dynamic bridge formation of this invention is difficult for the blending ratio of coal of the (A) component, and it is obtained at less than 51 % of the weight are inferior.

[0041] In this invention, by 20-150, MFR of the constituent it not only blends a thermoplastic-polyester elastomer (A) and rubber (B) simply, but obtained gives dynamic bridge formation so that friction loss in quantity may become 3.0% or less. Dynamic bridge formation is the technique developed by W.M.Fischer and others of Uniroyal, A.Y.Coran and others of Monsanto, and is a process which rubber is blended in the matrix of thermoplastics, and makes rubber construct a bridge highly, kneading with a cross linking agent, and moreover distributes the rubber minutely.

[0042] In this invention, although a cross linking agent is usually used in order to perform dynamic bridge formation, a plasticizer is preferably used with a cross linking agent. Cross linking agents, such as a peroxide used to usual rubber as the above-mentioned cross linking agent, a resin cross linking agent, and sulfur, can be used. As an example of a cross linking agent, the cross linking agent indicated by "the cross-linking-agent handbook (Yamashita \*\*\*\*, Tousuke Kaneko work, completion company)", for example, a bridge formation assistant, a bridge formation accelerator, etc. are mentioned.

[0043] That is, in this invention, the cross linking agent of a sulfur system or an aliphatic system can be used preferably.

[0044] Especially when using a sulfur system or an aliphatic system cross linking agent as a cross linking agent, it uses to the (Rubber B) 100 weight section in a constituent in the range of the main cross linking agent 0.1 - 8 weight sections, a vulcanization accelerator 0.1 - 10 weight sections, the vulcanization promotion assistant 0.5 - 10 weight sections, an activator 0.5 - 10 weight sections, and the bridge formation assistant 0.1 - 10 weight sections.

[0045] Moreover, when using organic peroxide as a cross linking agent, it computes and adds so that the amount of active oxygen in organic peroxide may become 0.0001-0.3 mols to the (Rubber B) 100 weight section in a constituent. Bridge formation with the amount of active oxygen sufficient by less than 0.0001 mols does not occur. On the other hand, even if it uses it exceeding 0.3 mols, the above bridge formation cannot be expected but decomposition of the side reaction which is not desirable as for others, for example, a polymer, etc. becomes easier to take place the top which is not economical.

[0046] In this invention, in order to perform dynamic bridge formation, a plasticizer is preferably used with a cross linking agent. In this invention, a plasticizer gives the good balance of flexibility and a fluidity to the constituent obtained, and has the effect of lessening an abrasion loss and, and an effect is in maintenance of the flexibility in low temperature further, and it is contributed also to the improvement of the temperature characteristic of joint boot material. That is, in this invention, MFR of the constituent obtained according to dynamic bridge formation and control (dynamic bridge formation of this invention) of friction loss in quantity become easy by adding a plasticizer.

[0047] The softener for straight-mineral-oil system rubber called a process oil and EKUSUTENGU oil as the above-mentioned plasticizer, A dioctyl phthalate, a dibutyl phthalate, diethyl phthalate, Butyl benzyl phthalate, G 2-ethylhexyl phthalate, di-isodecyl phthalate, Phthalic esters, such as di-undecyl phthalate and JIISO nonyl phthalate Tricresyl phosphate, triethyl phosphate, tributyl phosphate, Tree 2-ethylhexyl phosphate, trimethyl phosphate, Tributoxyethyl phosphate, tris-chloro ethyl phosphate, Tris-dichloro propyl phosphate, condensation phosphoric ester, triphenyl phosphate, Trixylenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, xlenyl diphenyl phosphate, 2-ethylhexyl diphenyl phosphate, trilauryl phosphate, Phosphoric ester, such as TORISE chill phosphate, tris TEARIRU phosphate, and trio rail phosphate Trimellitic acid octyl ester, trimellitic acid iso nonyl ester, Trimellitic acid ester, such as trimellitic acid isodecyl ester Dipentaerythritol ester, dioctyl adipate, a dimethyl horse mackerel peat, A G 2-ethylhexyl horse mackerel peat, a diisobutyl horse mackerel peat, a dibutyl horse mackerel peat, Di-isodecyl adipate, dibutylglycol adipate, G 2-ethylhexylazelate, Dioctylazelate, dioctyl sebacate, G 2-ethylhexyl sebacate, Pyromellitic acid ester, such as fatty acid ester, such as methyl acetyl triricinolate, and pyromellitic acid octyl ester Epoxy system plasticizers, such as epoxidation soybean oil, epoxidation linseed oil, and epoxidation aliphatic alkylester (for example, epoxidation fatty-acid octyl ester), Polyether system plasticizers, such as adipic-acid ether ester, polyether ester, and a polyether, etc. are

mentioned. These plasticizers are independent, or can be combined two or more sorts and can be used. [0048] Phthalic esters and a polyether system plasticizer are desirable in the above-mentioned plasticizer from a viewpoint which makes easy control of MFR of a constituent, and an abrasion loss obtained according to dynamic bridge formation. Moreover, from the field of the bleeding nature of a constituent, phthalic esters, phosphoric ester, an epoxy system plasticizer, a polyether system plasticizer, etc. are phthalic esters and a polyether system plasticizer desirable still more preferably. Any are sufficient as addition of a plasticizer before addition of a cross linking agent, and after addition, and before constructing a bridge, it may add a part, and after constructing a bridge in the remainder, it may add it. [0049] Although the addition of a plasticizer is not limited especially since it changes with other conditions, such as the blending ratio of coal of the (A) component and the (B) component, and a kind of plasticizer, it adds the amount from which friction loss in quantity becomes [ MFR of the constituent obtained ] 3% or less by 20-150. usually, the total quantity 100 weight section of the (A) component and the (B) component -- receiving -- 2 - 35 weight section -- control of MFR and an abrasion loss becomes easy preferably 3 - 30 weight section and by carrying out 4-25 weight section addition still more preferably Under by 3 weight sections %, if control of MFR and an abrasion loss is difficult, and the addition effect of a plasticizer is hardly accepted but exceeds 25 weight sections, the intensity of the constituent with which it becomes easy to produce bleeding and it control of MFR and an abrasion loss is not only difficult, but is obtained will also fall.

[0050] Dynamic bridge formation in this invention is performed by kneading each above-mentioned component by various extruders, a Banbury mixer, a kneader, or the thing that combined these. However, when taking productivity into consideration, producing continuously using a twin screw extruder is most desirable. In this case, addition of a plasticizer and a cross linking agent is performed from the middle of an extruder.

[0051] As a twin screw extruder used at this time, a thing major-axis type [ beyond ratio-of-length-to-diameter=30 ] is desirable. Although any of the method of adding a cross linking agent and a plasticizer from the middle are sufficient as it after it kneads (A) and (B) both the components of this invention, a cross linking agent and the method of adding a plasticizer simultaneously further, and (A) of this invention and (B) both components, after the method of adding each component at the time of dissolution kneading kneads (A) and (B) both the components of this invention, its method of adding a cross linking agent and a plasticizer is

[0052] In this invention, in order to fully distribute the rubber (B) of this invention in a thermoplastic polyester (A), and to strengthen the interface and to raise physical properties further, the so-called compatibilizer can be used. When a compatibilizer is roughly divided, it has a thing without a chemical reaction, and the thing by which it is accompanied. The former is usually a block copolymer and a graft copolymer, and shows the so-called emulsification operation. The latter is macromolecule macromere which has a polymerization nature machine at the end of the polymer which has a functional group in an end or a side chain, or polymer.

[0053] As an example of a compatibilizer, ethylene / glycidyl methacrylate copolymer-polymethylmethacrylate graft polymer, Ethylene / glycidyl methacrylate copolymer-acrylonitrile / styrene copolymer graft polymer, Ethylene / glycidyl methacrylate copolymer-polystyrene graft polymer, Ethylene / ethyl acrylate copolymer-polymethylmethacrylate graft polymer, Ethylene / ethyl acrylate copolymer-polyacrylonitrile graft polymer, Ethylene / ethyl acrylate copolymer-polyacrylonitrile graft polymer, Ethylene / ethyl acrylate copolymer-polystyrene graft polymer, Ethylene / vinyl acetate copolymer-polymethylmethacrylate graft polymer, Ethylene / vinyl acetate copolymer-polyacrylonitrile graft polymer, Ethylene / vinyl acetate copolymer-polystyrene graft polymer, a polypropylene-polyacrylonitrile graft polymer, A polypropylene-polystyrene graft polymer, a polypropylene-polystyrene graft polymer, A polyethylene-polymethylmethacrylate graft polymer, a polyethylene-polyacrylonitrile graft polymer, A polyethylene-polystyrene graft polymer, an epoxy denaturation polystyrene-polymethylmethacrylate graft polymer, A polybutylene-terephthalate-polystyrene graft polymer, an acid denaturation acrylic-polymethylmethacrylate graft polymer, An acid denaturation acrylic-polystyrene graft polymer, a polystyrene-polymethylmethacrylate graft polymer, A

polystyrene-polyethylene graft polymer, a polystyrene-polybutadiene graft polymer, a polystyrene-polyacrylonitrile block copolymer, a polystyrene-poly butyl acrylate block copolymer, etc. are mentioned.

[0054] As an example of a compatibilizer, commercial elegance, such as MODEPA A1100, A3100, A4100, A5100, A6100, A1200, A4200, A5200, A6200, A1400, A3400, A4400, A5400, and A6400 by Nippon Oil & Fats [ Co., Ltd. ] Co., Ltd., RESEDA(registered trademark name) GP100 by the Toagosei chemical-industry incorporated company company, and GP200, GP300, GP400, GP500, GP700, can be mentioned. the example of a compatibilizer including these -- "surface" written by Saburo Akiyama 1991 year Vol.29, No.1, and a Yoshiharu Maeda work magazine "macromolecule processing" -- it is indicated by 40 No. 4 etc. in 1991

[0055] In these compatibilizers, although especially a desirable thing changes also with kinds of rubber (B) to be used, it is a compatibilizer which has the epoxy group or carboxyl group which carries out a direct reaction to a thermoplastic-polyester elastomer (A).

[0056] In this invention, MFRs of the constituent preferably obtained using a plasticizer during kneading of the (A) component of this invention and the (B) component are 20-150, and a bridge is dynamically constructed so that an abrasion loss may become 3% or less.

[0057] Here, MFR is expressed by the weight which flowed out in 10 minutes on condition that 10kg load at 230 degrees C by the unit for g / 10 minutes. Moreover, as for an abrasion loss, both samples contact two top panels by 2kg load using a pillar-like sample with the outer diameter of 25mm, a bore [ of 20mm ], and a height of 15mm, it fixes one sample, rotates another sample at the rate of 150r.p.m, is defined as the rate of change called for from weight change of the rotation side sample of 15 minutes after, and can be calculated by the following formula.

[0058]

[Equation 1]

$$\text{摩耗減量 (\%)} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100$$

W<sub>0</sub> : 試験前の試料の重量

W<sub>t</sub> : 摩耗試験 15 分後の回転側試料の重量

[0059] Here, since a fluidity is insufficient when MFR is less than 20, when fabricating the mold goods of thin meat like a joint boot with injection molding, fabrication is impossible, or even when a moldings is obtained, a big forming strain arises and the endurance life of a boot becomes bad. On the other hand, when MFR exceeds 150, it becomes easy to generate a barricade in a boot moldings. Moreover, when an abrasion loss exceeds 3%, the endurance life of a boot gets worse extremely.

[0060] It is necessary to carry out 3-30 weight section addition of the plastic dose to a total of 100 weights sections of the (A) component and the (B) component as a method of setting MFR to 20-150 and making an abrasion loss 3% or less. The trouble that there is no effect of plasticizer addition and an abrasion loss becomes large generates and is not desirable in under 3 weight sections. If 30 weight sections are exceeded, it will become easy to produce the bleeding of a plasticizer and forming appearance will become poor, endurance also falls, and it is not desirable. The range of MFR more desirable when obtaining a good moldability and the good abrasion resistance of a moldings as joint boot material is dressed with 35-120, and an abrasion loss at 1.5% or less.

[0061] Furthermore, the effective method for setting MFR of the thermoplastic-elastomer constituent of this invention to 20-150, and making an abrasion loss 3% or less is adjusting the addition of a cross linking agent and a bridge formation assistant. For example, when using a sulfur system or an aliphatic system cross linking agent as a cross linking agent, it is desirable to use to the (Rubber B) 100 weight section in a constituent in the range of the main cross linking agent 0.2 - 6 weight sections, a vulcanization accelerator 0.1 - 10 weight sections, the vulcanization promotion assistant 0.5 - 10 weight

sections, an activator 0.5 - 10 weight sections, and the bridge formation assistant 0.5 - 8 weight sections. Moreover, when using organic peroxide as a cross linking agent, it is desirable to compute and add so that the amount of active oxygen in organic peroxide may become 0.0005-0.25 mols to the (Rubber B) 100 weight section in a constituent. As a cross linking agent, use of the ease of controlling of the crosslinking reaction under melting to organic peroxide is especially desirable. Especially, use of the organic peroxide whose half-life temperature is 150 degrees C - 200 degrees C for 1 minute is desirable. In case organic peroxide is used, you may use a bridge formation assistant together.

[0062] In order to raise a fluidity and flexibility further, liquid rubber, such as liquefied acrylonitrile-butadiene copolymerization rubber, a liquefied acrylic rubber, and a liquefied polybutadiene rubber, can be blended with the constituent of this invention in the range which does not spoil a mechanical strength.

[0063] Coloring agents, for example, carbon black, such as a bulking agent, for example, a calcium carbonate, a calcium silicate, clay, a kaolin, talc, a silica, the diatom earth, a mica powder, asbestos, an alumina, a barium sulfate, an aluminum sulfate, a calcium sulfate, a basic magnesium carbonate, molybdenum disulfide, graphite, carbon BURA@KKU, and a carbon fiber, or ultramarine blue, titanium oxide, a zinc white, a red oxide, Berlin blue, an azo pigment, a nitrone pigment, a lake pigment, a phthalocyanine pigment, etc. can be blended with the constituent of this invention in the

[0064] Furthermore, to the constituent of this invention, it can also add combining some kinds of various stabilizers, such as an antioxidant, a light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent. As an example of an antioxidant, a phenyl-alpha-naphthylamine (PAN), Octyl JIFE nil amine, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine (DPPD), N and N'-G beta-naphthyl-p-phenylene diamine (DNPD), N-(1, 3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylene diamine, N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine (IPPD), N and N'-diaryl-p-phenylene diamine, a phenothiazine derivative, JIARIRU-p-phenylene diamine mixture, an alkylation phenylenediamine, 4 and 4'-alpha and alpha-dimethyl benzyl diphenylamine, p, and p-toluene sulfonyl amino diphenylamine, N-phenyl - N' -(3-meta-KURIRO yloxy-2-hydronium propyl)- P-phenylene diamine, Diaryl phenylenediamine mixture, diaryl-p-phenylene diamine mixture, N-(1-methyl heptyl)-N'-phenyl-p-phenylene diamine, Amine system antioxidants, such as a diphenylamine derivative, 2-mercapto benzimidazole (MBI), The zinc salt (ZnMBI) of 2-mercaptopbenzothiazole, the zinc salt of 2-mercapto methyl benzimidazole, Tributyl thiourea, 2-mercapto methyl benzimidazole, Imidazole system antioxidants, such as 1 and 3-screw (dimethylamino propyl)-2-thiourea, 2, 5-G t-amyl hydroquinone (DAHQ), 2, a 5-G t-butyl hydroquinone (DBHQ), A 4 and 4'-hydroxy diphenyl cyclohexane, 2, and 2'-methylene screw (4-methyl-6-t-butylphenol) (MBMTB), A 2, 6-G t-butyl-4-methyl phenol, 4, and 4'-thio-screw (6-t-butyl-3-methyl phenol), SUCHIRENETO phenol, 2, and 2'-methylene-screw - (4-ethyl-6-t-butylphenol), 2, 6-G t-butyl-4-ethylphenol, a screw (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy benzyl) sulfide, Phenol system antioxidants, such as a phenol derivative and a bisphenol derivative, The resultant (ADPAL) of an acetone and a diphenylamine, the resultant of a diphenylamine, an aniline, and an acetone, 2, 2, 4-trimethyl -1, the polymer of a 2-dihydroquinoline (TMDQ), 6-ethoxy -2, 2, 4-trimethyl -1, a 2-dihydroquinoline (ETMDQ), The resultant of an amine and a ketone, G lauryl-thiopropionate, Nickel dibutyl-dithio cull BANETO (NiDBC), a nickel diethyl-dithio carbamate, Dithiocarbamic-acid salt system antioxidants, such as a nickel dimethyl-dithio carbamate and a nickel dimethyl-dithio carbamate, Antioxidants, such as TORI (nonyl-ized phenyl) phosphate, TORI (nonylphenyl) phosphite, Triphenyl phosphite, diphenyl isodecyl phosphite, trio KUTADE sill phosphite, Secondary antioxidants, such as tridecyl phosphite, a thiodipropionic acid, dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, dimyristyl thiodipropionate, Distearyl beta, and beta-CHIOJI butyrate, are mentioned.

[0065] As an example of a light stabilizer or an ultraviolet ray absorbent, a 4-t-butylphenyl SARISHI rate, 2, 4-dihydroxy benzophenone, 2, and 2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, The ethyl-2-cyano -3, 3'-diphenyl acrylate, 2-ethylhexyl-2-diano -3, 3'-diphenyl acrylate, A 2(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chloro benzotriazol, Two (2'-hydroxy-3, 5'-G t-butylphenyl) benzotriazol, Two (2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, A 2-hydroxy-5-crawl benzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, A two (2'-hydroxy-4-octoxy phenyl)

benzotriazol, monochrome glycol salicylate, oxalic acid-amide, phenyl salicylate, 2, 2', 4, and 4'-tetrapod hydroxy benzophenone etc. is mentioned.

[0066] Moreover, to the thermoplastic-elastomer constituent of this invention, resins, such as polypropylene, a polyvinyl chloride, a polycarbonate, PET and PBT, a polyacetal, a polyamide, an epoxy resin, a fluoride vinylidene, a polysulfone, an ethylene vinylacetate copolymer, a PPS resin, a polyether ether ketone, a PPO resin, a styrene-methyl-methacrylate copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, a rubber denaturation PPO resin, a styrene-maleimide system copolymer, and a rubber deformation styrene-maleimide system copolymer, can be blended suitably.

[0067] The degree of hardness of the thermoplastic-elastomer constituent of this invention is 80 - 95 points especially preferably 70 to 95 point still more preferably 60 to 95 point (JIS A degree of hardness) preferably. When a degree of hardness uses a low and the constituent of this invention as a joint boot more than required, the negative pressure-proof properties of the rotation-proof expansion properties that the bellows section of a boot expands with a rotation centrifugal force running short at the time of high-speed rotation, and causing a bite lump of bellows \*\*\*\*\* by the fall of boot internal pressure by the fall of temperature also run short. Moreover, if a degree of hardness is too high, the purpose of this invention will not be attained.

[0068] The thermoplastic-elastomer constituent of this invention is processible by the processing methods, such as blow molding and injection blow molding. However, the constituent of this invention can be fabricated with injection molding, for example, when manufacturing a constant-velocity joint boot, the boot of uniform thickness can be obtained with injection molding.

[0069] The constant-velocity joint boot manufactured using the thermoplastic-elastomer constituent of this invention is excellent in the processability at the time of fabrication, upwards, is excellent in basic properties, such as intensity, a compression set, thermal resistance, weatherability, cold resistance, grease-proof nature, and abrasion resistance, and excellent also in the practical use endurance as a boot.

[0070] That is, it is a suitable material which can be fabricated with injection molding, and the constituent of this invention is rich also in flexibility, and is the new charge of joint boot (especially constant-velocity joint boot) material which improved the fault of the chloro brain trust rubber which is the conventional material, or a mere thermoplastic-polyester elastomer.

[0071] The constituent of this invention Furthermore, bumper parts, a side shield, a steering wheel, A mall, a handle, the boot for rack & pin-on formula steerings, the Macpherson strut boot, The boot for driveshafts, a toe link boot, a steering boot, A swivel-joint seal, a tie-rod seal, a universal joint seal, Autoparts, such as bellows for air suspensions, and a rolling type diaphragm, Electrical parts, such as footwear, such as a sole and sandals, a wire covering, a connector, and a cap plug, Sports, such as a golf club grip, a grip of a baseball bat, a fin for swimming, and a hydroscope, Rubber contact of a leisure supply, a keyboard switch, etc., a curl code, It can also be used also as materials, such as tubes, such as distributor shaft coupling, an O ring, a gasket, waterproof canvas, an oil pressure hose, a PAWASUTE hose, a vacuum tube, a coil tube, and a garden hose, hose, a packing roll, and a belt.

[0072]

[Example] Although an example explains this invention in more detail below, this invention is not restricted to these examples at all, unless the summary is exceeded.

[0073] An example 1 thermoplastic-polyester elastomer (the polyester elastomer made from ENIKERU PORIMERI, PIBIFLEX) and the amount of combined acrylonitriles are 41 % of the weight. SP value by 56 10.0 acrylonitrile-butadiene rubber [ Mooney viscosity (L1+4 100 \*\*) ] (It is hereafter called NBR.) A total of 100 weights sections are kneaded by rotational frequency 200rpm at 210 degrees C using a twin screw extruder with a rate shown in Table 1. The kaya hexa AD(product made from \*\*\*\* AKUZO) 0.3 weight section is added as a cross linking agent from the middle of a twin screw extruder. After performing dynamic bridge formation on the conditions shown in Table 1, 1 % of the weight of NOKURAKKU NBC (Ochi new company make) and IRUGA NOx 1010 (product made from Ciba-Geigy) 0.2 % of the weight were added as an antioxidant, and the constituent which has the physical properties shown in Table 1 was obtained.

[0074] Amount addition was carried out, except constructing a bridge dynamically on the conditions for

which di-undecyl phthalate (DUP) is shown in Table 1 as a plasticizer from the middle of a biaxial extruder after an example 2 - 5 cross-linking-agent addition and which are shown in Table 1, it is the respectively same method as an example 1, and the constituent which has the physical properties shown in Table 1 was obtained.

[0075] The constituent was manufactured by the same method as an example 1 using a total of 100 weights sections of NBR used in the thermoplastic-polyester elastomer used in the six to example 8 examples 1-5, and the examples 1-5, and an ethylene acrylic rubber (tradename : Vamac G).

[0076] The constituent was produced by the composition shown in Table 1 like an example 9 and ten examples 1-5. Under the present circumstances, 0.4 weight section addition of the kaya hexane AD was carried out as a cross linking agent, and dynamic bridge formation was performed.

[0077]

[Table 1]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成	ポリエチレンラストマー	70	70	70	70	70	70	70	70	60	60
	NBR	30	30	30	30	30	NBR 25 レジン アクリル 5	NBR 15 レジン アクリル 5	NBR 5 レジン アクリル 25	40	40
	可塑剤	3	5	10	20	30	10	10	10	15	25
	MFR (g/10分)	23	35	51	83	132	68	83	106	45	76
	摩耗減量 (%)	2.7	1.4	0.9	0.7	0.6	1.0	1.1	1.3	1.0	0.8
	硬度 (JIS A)	86	83	81	80	78	81	80	78	78	77
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	172	139	120	106	98	110	101	90	92	87
	引張伸度 (%)	900	920	920	930	930	900	880	850	780	760
	圧縮永久歪 (%)	48	49	49	51	53	50	58	62	42	43
	耐熱老化性 (%)	-2	-2	-2	-2	-3	-1	-1	0	-4	-5
物性	耐油性 (%)	0	-1	-1	-2	0	0	0	-3	-3	
	成形外観	良好	良好	良好	良好	良好 (ヤブリード 有り)	良好	良好	良好	良好	良好

[0078] The constituent was manufactured by the same method as an example 1 except not performing example of comparison 1 bridge formation. The physical properties of the obtained constituent are shown in Table 2. Although MFR is good since a bridge is not constructed so that contrast with an example 1 may show, an abrasion loss is large and the mechanical strength and the compression set are inferior.

[0079] The constituent of the physical properties shown in Table 2 like an example 1 was obtained

except changing the addition of example of comparison 2 cross linking agent (kaya hexa AD) into 2 weight sections. MFR is a small example and this example of comparison has a bad moldability.

[0080] The constituent shown in Table 2 like an example 1 was obtained except changing the addition of example of comparison 3 cross linking agent (kaya hexa AD) into the 0.05 weight section. Since this example of comparison did not carry out little deer use of the cross linking agent, it is an example for which wear loss in quantity is over 3%.

[0081] The constituent was manufactured by the almost same method as an example 1 except carrying out the addition of example of comparison 4NBR to 2.5% of the weight. This example of comparison is an example with few additions of rubber than the range of this invention, the obtained constituent is inferior in flexibility and the compression set, and since MFR is also large, it is easy to generate a barricade in a moldings.

[0082] The constituent was manufactured by the almost same method as an example 1 except carrying out the addition of example of comparison 5NBR to 55% of the weight. This example of comparison is an example for which the addition of rubber is over the range of this invention, and since MFR is small, it is [ that it is hard to lengthen a strand ] difficult to manufacture during manufacture with an extruder. The constituent obtained cannot carry out injection molding of the fluidity bad.

[0083] The constituent was manufactured by the same method as an example 1 except not adding example of comparison 6 plasticizer. The physical properties of the obtained constituent are shown in Table 2. There is no plasticizer, since MFR is small, a moldability is bad and a boot life does not have it, either, so that contrast with an example 1 may show. [ good ]

[0084] The constituent was manufactured by the same method as an example 1 except having added the 40 sections of example of comparison 7 plasticizers. The physical properties of the obtained constituent are shown in Table 2. Although MFR is good so that contrast with an example 1 may show, there is much bleeding of a moldings and boot endurance also deteriorates greatly.

[0085]

Table 2

	比 較 例	1	2	3	4	5	8	9
組 成	ポリエステルエラストマー	70	70	70	97.5	45	70	70
	N B R	30	30	30	2.5	55	30	30
	可塑剤	3	3	3	3	3	0	40
動的架橋の条件	M F R (g/10分)	62	2.5	36	135	4.0	12	206
	摩耗減量 (%)	48	—	3.9	2.0	3.6	4.5	0.6
物 性	硬度 (JIS A)	84	—	85	97	80	86	77
	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	112	—	132	198	70	175	90
	引張伸度 (%)	900	—	880	950	220	900	900
	圧縮永久歪 (%)	87	—	82	98	60	48	55
	耐熱老化性 (%)	-19	—	-20	-5	-39	-2	-3
	耐油性 (%)	-33	—	-36	-3	-40	0	-2
	成形外観	良好	—	良好	発生	不良	良好	不良 (ブリード 多い)

[0086] The example 1 (physical-properties evaluation in a sheet configuration) of an examination The constituent obtained in examples 1-9 and the examples 1-8 of comparison was pelletized, the sheet with a thickness of 2mm was fabricated at 210 degrees C with the injection molding machine, and the following evaluations were performed. A result is shown in Table 1 and 2.

(1) degree-of-hardness: -- JIS K-6301 120-degree-C 22-hour (5) heatproof aging nature: -- JIS K-6301 gear oven aging tester K-6301 JIS A degree of hardness (2) tensile strength: -- JIS K-6301 JIS No. 3 out pel (3) \*\*\*\* ductility: -- JIS K-6301 JIS No. 3 out pel (4) compression-set: -- JIS The tensile strength after using and making it age at 120 degrees C for 300 hours was measured, and the rate of change (%) to the tensile strength before a heat test showed.

[0087] The example 2 (physical-properties evaluation in a joint boot configuration) of an examination the constituent obtained in examples 1-5 and the examples 1-5 of comparison -- a boot -- injection molding was carried out using metal mold, and the joint boot with a thickness of 1mm was fabricated Furthermore, the joint boot (example 6 of comparison) which consists only of a thermoplastic-polyester elastomer, and the joint boot (example 7 of comparison) which consists only of chloroprene rubber were fabricated, and the following evaluations were performed. A result is shown in Table 3.

(1) Evaluation of a degree of hardness and forming appearance was performed like the example 1 of an examination.

(2) Boot life : after equipping the constant-velocity joint boot with the boot obtained with injection molding and enclosing grease, the operation angle was made into 30 degrees C under 20-degree-C atmosphere, it rotated by 1000rpm, and time until fracture by defatigation arises on boots was found. Moreover, what twists the type of defatigation fracture to incursion defatigation, and the thing to depend on wear defatigation was judged by viewing.

[0088]

[Table 3]

	硬 度	成形外観	組付性	ブーツ寿命 (hrs)	破断タイプ
実施例 1	86	良好	良好	92	屈曲
2	83	良好	良好	170	屈曲
3	81	良好	良好	300	屈曲
4	80	良好	良好	270	屈曲
5	78	良好	良好	200	屈曲
6	81	良好	良好	320	屈曲
7	80	良好	良好	350	屈曲
8	78	良好	良好	310	屈曲 + 摩耗
9	78	良好	良好	290	屈曲
10	77	良好	良好	260	屈曲
比較例 1	84	良好	良好	19	摩耗
3	85	良好	良好	12	摩耗
4	97	成 形 不 可			
5	80	不 良 成 形		16	摩耗
6	97	成 形 不 可			
7	62	不 良 成 形		14	摩耗
8	86	良好	良好	69	摩耗
9	77	不良 (ブリード多い)	良好	85	屈曲

[0089]

[Effect of the Invention] The thermoplastic-elastomer constituent for joint boots of this invention is the material which was excellent in a mechanical property, oil resistance, and thermal resistance, and flexibility and the compression set were improved and was moreover excellent in pressurization nature and endurance. Furthermore, according to this invention, the method of manufacturing the above-mentioned thermoplastic-elastomer constituent for joint boots can be offered. That is, according to this invention, the constituent for joint boots which was excellent in forming appearance and was very excellent also in endurance can be obtained.

---

[Translation done.]